

51

Int. Cl.:

C 09 f,

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



52

Deutsche Kl.: 22 h1, 9

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 669 122

Aktenzeichen: P 16 69 122.8 (D 54317)

Anmeldetag: 11. Oktober 1967

Offenlegungstag: 27. Mai 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung: Wasserlösliche Trockenstoffe

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

70

Anmelder: Dreher, Dr. Emil, 7768 Stockach

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Dreher, Emil, Dipl.-Chem. Dr. phil. nat.;
Ketelsen, Arno; 7770 Überlingen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 669 122

Dr. Walter Beil
Alfred Hoeppener
Dr. Hans Joachim Wolff
Dr. Hans Chr. Beil
Rechtsanwälte
Frankfurt a. M. - Höchst
Adelmannstraße 58 - Tel. 31 26 49

1669122

10. Okt. 1967

Unsere Nr. 14 155

Dr. E.. D r e h e r

Stockach / Baden

Wasserlösliche Trockenstoffe

Vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche Trockenstoffe für rein wässrige oder mit Lösungsmitteln vermischte Wasserlacke, Dispersionen u. dgl., welche wasserlöslich, luft- und wärmetrockende bzw. härtbare, filmbildende Bindemittel enthalten.

Sikkative als Trocknungsbeschleuniger für trocknende und halbtrocknende Öle oder entsprechend zusammengesetzte synthetische Bindemittel enthaltende Filmbildner werden schon seit langer Zeit verwendet. Sie vermitteln und aktivieren den oxydativen Vernetzungsprozess dieser Bindemittel zur Filmbildung und Härtung. Einzelne bekannte Sikkativ-Typen wirken auch bei Polymerisations- und Polykondensationsprozessen als Beschleuniger, z.B. bei der Peroxydspaltung zur Radikalbildung und Reaktionssteuerung.

109822/1850

1669122

Bekanntlich handelt es sich bei diesen bedeutsamen vielseitig angewandten Reaktionshilfsmitteln um Metallseifen, die mitunter bevorzugt als Lösungen in Kohlenwasserstoffen verwendet werden. Diese Verbindungen sind meistens Salze von Cobalt, Mangan, Blei, Zink, Barium und Zirkon mit ausgewählten Fett- und Harzsäuren, jedoch auch mit speziellen natürlichen oder synthetischen Carbonsäuren, z.B. Naphtensäure, Octan- und Nonansäure. Die Auswahl des anionischen Anteils richtet sich unter anderen Forderungen nach der erwünschten Metallbindefähigkeit und dem Lösungsverhalten in Kohlenwasserstoffen. Solche und ähnliche Metallseifen werden außer im Gebiet der Anstrichtechnik für viele andere chemotechnische Zwecke verwendet.

Als Trocknungsbeschleuniger werden außer den meist gebräuchlichen Metallseifen für spezielle Zwecke, z.B. für Tinten und Druckfarben, auch verschiedene anorganische Metallsalze von Cobalt, Mangan, Chrom sowie metallfreie organische Verbindungen, die sich von Phenantrolin, Chinoxalin, Phenazin, Antrachinon, Aldehyden, Ketonen und Peroxyden ableiten, verwendet. Außerdem werden Komplexverbindungen von Chelatbildnern als Trocknungs- und Härtebeschleuniger eingesetzt.

Die Verwendungsrichtung verlangt von den Sikkativen hinsichtlich Wirkung und Wirkungsdauer sowie Stabilität genaue Anpassung hinsichtlich Verträglichkeit, Lösung und Verteilung für die reaktiven Filmbildner. Es ist Tatsache, daß die Reaktivität der Trockenstoffe nur in homogenen Systemen gut zur Geltung gelangt, ferner daß ihre chemische Stabilität die Lagerfähigkeit eines Produktes, z.B. eines Anstrichstoffes, stark beeinflusst. In Kohlenwasserstoffen gelöste Metallseifen sind daher bevorzugte Trocknungsbeschleuniger für Öl- und Alkydharzlacke. Da sich die bekannten Sikkativ als Metallseifen besonders

109822/1850

1669122

gut mit Filmbildnern aus trocknenden Ölen und Fettsäuren und davon abgeleiteten Bindemitteln vertragen und sich dabei homogen verteilen, zumal gleichartige Lösungsmittel vorliegen, ist in jeder Zustandsphase der Filmbildung aktivierender Kontakt der Partner vorhanden; die beschleunigende Wirkung ist also sehr positiv und über größere Temperaturbezirke ohne nachteilige Folgen.

Sobald aber im Bindemittel die Verteilungsform über das Lösungsmittel oder die flüssige Phase sich ändert, beispielsweise bei wässerigen Dispersionen aus oxydativ trocknenden Bindemitteln, sind die üblichen Metallseifen, die sich nur in organischen Lösungsmitteln zu lösen und gut zu verteilen vermögen, in der Wasserphase wesentlich vermindert in Wirkung und Wirkungsdauer. Ausscheidungen durch Zusammenballungen der üblichen Metallseifen sind dann oft die Folge.

In noch stärkerem Umfang als bei Dispersionen üblicher trocknender Bindemittel sind bei wasserlöslichen Bindemitteln, die heute eine zunehmend große technische Bedeutung besitzen, die bisher auf dem Markt befindlichen Trockenstoffe sowohl dem Wesen nach als besonders auch hinsichtlich der Verteilungsform Fremdkörper. Sie finden mit diesen anders gearteten Bindemitteln keinen Lösungskontakt und bilden keine homogene Phase für beschleunigten Reaktionsablauf.

Zur Behebung dieser akuten Mängel und wegen der großen Bedeutung eines vorteilhaften Verfahrensablaufes mit "Wasserlacken" hat es nicht an Bemühungen gefehlt, die üblichen Produkte des bisherigen technischen Standes durch besondere zusätzliche Maßnahmen und Zugabe weiterer Hilfsstoffe mit diesen Bindemitteln verträglich zu machen

109822/1850

1669122

und eine homogene Wirkstoffkonzentration zu schaffen. Im wesentlichen versuchte man, die bekannten Trockensstoffe zu dispergieren durch Zusätze von bestimmten Emulgatoren und Schutzkolloiden und schließlich durch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel; man hat auch vorgeschlagen, den Wasserlacken, deren Bindemittel sowieso schon aus Stabilitätsgründen z.T. erhebliche Mengen an organohydrophilen Lösungsmitteln enthalten, noch größere Anteile zuzusetzen. Sofern es sich bei den wasserlöslichen Bindemitteln um solche handelt, deren Anwendung zur Filmbildung eine Wärmetrocknung der Lackfarben erfordert, hat man auf die Beigabe bisher zur Verfügung stehender Trocknungsbeschleuniger wegen der damit verbundenen Nachteile verzichtet. Solche Nachteile bislang bekannter Trocknungsbeschleuniger sind: schwierige Einarbeitung, Trübung der Klarlackphase, Aufrahmen der Sikkative, Ausscheidungen nach oft sehr kurzer Lagerzeit, verstärkte Bodensatzbildung, Nachlassen der Beschleunigerwirkung durch intra- und intermolekulare Umsetzungen und Zusammenballungen, Schaumbildung bei der Verarbeitung, Oberflächenstörungen am Beschichtungsfilm, keine oder stark verminderte elektrische Leitfähigkeit, keine ausreichende elektrophoretische anodische Abscheidung.

Man benützt heute zur Trocknungsbeschleunigung von Wasserlackfarben, luft- und ofentrocknender Art, als Ausweg aus diesen benannten Schwierigkeiten - allerdings mit geringen Erfolgen - einfach Zusätze an Cobaltacetat in Wasserlösung, indem man diese der Wasserlackfarbe vor der Anwendung beifügt, oder aber man taucht die anodisch abgeschiedenen Belagsschichten nach der Wässerung in eine Cobaltsalzlösung ein, wodurch eine teilweise Aufnahme von Metallionen erfolgt, die bei der Wärmetrocknung zugegen und wirksam sind. Anders ist es aber bei der Elektrophorese von Wasserlackfarben mit zugesetzten Cobaltsalzen.

109822/1850

JAN 24 1950

Hier verhält sich das Cobaltion kationenaktiv und kommt daher zum grössten Teil nicht zur globalen anodischen Abscheidung; es fehlt deshalb beim Wärmetrocknen an Beschleunigersubstanz. Da die meisten der üblichen wasserlöslichen Lackkunstharze zur Löslichmachung in Wasser zwar mit Aminen neutralisierte Carboxylgruppen enthalten, treten aber dennoch leicht Umsetzungen mit den einfachen Metallsalzen, z.B. Cobaltacetat, ein, unter Bildung von wasserunlöslichen hochmolekularen Metallseifen. Letztere aber scheiden sich aus dem Wasserlack ab, der dadurch an Trocknungsbeschleuniger verarmt. Im Falle einer Nachbehandlung durch Tauchen der Lackfilme in Metallsalzlösungen tritt lediglich an den Belagsoberflächen eine Aktivierung ein, die nur eine mangelhafte Tiefenwirkung vermittelt.

Es wurden nun wasserlösliche Trockenstoffe für rein wässrige oder mit Lösungsmitteln vermischte Wasserlacke, Dispersionen u. dgl. auf Basis von wasserlöslichen, luft- und wärmetrocknenden bzw. härtbaren, filmbildenden Bindemitteln, gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus mindestens einem Metallsalz der üblichen Trocknermetalle zumindest einer Polycarbonsäure oder eines sauren, hydrophilen Esters derselben, ggf. im Gemisch mit mindestens einem derartigen Metallsalz eines hydrophilen, partiellen Amids derselben, bestehen, wobei mindestens eine Carboxylgruppe dieser Stoffe an das Trocknermetallsalzartig gebunden ist, während zumindest eine der restlichen Carboxylgruppen als solche oder als Salz von hydrophilen Aminen vorliegt.

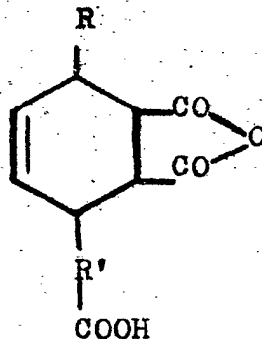
Als Trocknermetalle im Sinne vorliegender Erfindung seien beispielsweise genannt: Barium, Zink, Cobalt, Mangan, Blei, Zirkon oder dgl. Es zeigte sich hinsichtlich der Wasserlöslichkeit der erfindungsgemässen Trockenstoffe

109822/1850

BAD ORIGINAL

als vorteilhaft, dass hierbei der partielle Ester und das ggf. vorhandene partielle Amid zumindest noch eine freie Hydroxylgruppe in der Alkohol- bzw. Amidkomponente aufweist.

Ein bevorzugter wasserlöslicher Trockenstoff gemäss der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophile Amin vorzugsweise Monoäthanolamin und dessen Derivate, und der saure Polycarbonsäureester vorzugsweise ein Monoester, und zwar das Umsetzungsprodukt eines Polyäthylenglykols des Molekulargewichts von etwa 100 bis etwa 400 mit dem Anhydrid einer Tricarbonsäure der allgemeinen Formel



ist, in der R eine Pentyl- oder Hexyl-, und R' eine Heptylen- oder Octylengruppe bedeutet.

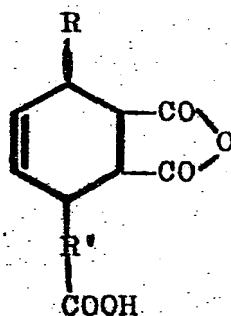
Die Verwendung der Trockenstoffe gemäss der Erfindung geschieht bevorzugt in Form von Stammlösungen aus wässrigen Konzentraten, die den zu applizierenden Produkten zugesetzt werden. Ihre Zusammensetzung ist hierbei nach dem jeweiligen Metallgehalt zu bemessen, der in der Regel in der gleichen Grössenordnung liegt wie bei Trocknungsbeschleunigern konventioneller Art, bezogen auf Bindemittelsubstanz- und -menge. Ihre Trockenwirkung entspricht in Art und Stärke also etwa den gewöhnlichen Sikkativen. Gegebenenfalls können die vorliegenden Trockenstoffe auch in Mischung mit Dispersionen oder Emulsionen

109822/1850

von nicht oder nur beschränkt wasserverträglichen Trockenstoffen, ggf. in Anwesenheit von organ. Lösungsmitteln, zur Anwendung gelangen.

Für die erfindungsgemäßen echt wasserlöslichen Trockenstoffe ist charakteristisch, daß sie sich von Polycarbonsäuren bzw. deren sauren Derivaten als Metallsalze ableiten. Die Wasserlöslichkeit und die Verträglichkeit zu den Bindemitteln wird hierbei aber einmal durch bevorzugte Aminsalzbildung und zum anderen durch teilweise Veresterung, ggf. zusammen mit einer partiellen Amidierung, erreicht. Damit steht auch die für die erfindungsgemäßen Trocknungsbeschleuniger festgestellte Lagerstabilität, Frostbeständigkeit und das Vermögen des schadlosen Auftauens solcher Lösungen in Zusammenhang.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Trockenstoffe kommen Dicarbonsäuren, insbesondere aber höhere Polycarbonsäuren, bevorzugt jedoch Tricarbonsäuren, zur Verwendung, bei denen neben einer freien Carboxylgruppe noch eine Anhydridgruppe vorhanden ist. Derartige Tricarbonsäureanhydride, die sich als besonders vorteilhaft erwiesen, sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel



in der R eine Pentyl- oder Hexyl-, und R' eine Heptylen- oder Octylengruppe bedeutet. Die Anhydridgruppe an solchen Polycarbonsäuren ist für erleichterte Additionsreaktionen

109822/1850

1669122

vorteilhaft, weil sich schon bei niedrigen Temperaturen z.B. Halbester herstellen lassen. Während bereits die Verwendung gewisser Dicarbonsäureanhydride als Ausgangsmaterialien möglich ist, sind indessen Anhydride von höheren Polycarbonsäuren bevorzugte Ausgangsstoffe für die Herstellung der erfindungsgemäßen Trockenstoffe, die zu besonders wertvollen Produkten mit hoher Stabilität der Metallsalze und damit deren Lagerfähigkeit führen. Grundsätzlich dient jeweils höchstens der halbe Teil der vorhandenen reaktiven Carboxylgruppen zur Bildung der Metallsalze, während der andere Teil der Carboxylgruppen für die Umsetzung mit Gruppen zur Verfügung steht, welche die Wasserlöslichkeit und Verträglichkeit mit Bindemitteln fördern.

Die Metallsalzbildung kann durch Umsetzung von wasserlöslichen Salzen der Polycarbonsäuren bzw. ihrer vorgenannten sauren Derivate mit einem Äquivalent des ~~zweiwertigen~~ ~~wertigen~~ Trocknometalls, wie z.B. Barium, Zink, Cobalt od. Mangan u.a., in wässriger Lösung erfolgen.

Für die Basen-Salzbildung mit den Carboxylgruppen der Polycarbonsäuren und deren Derivate zwecks Erhöhung der Wasserlöslichkeit und Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Sikkative sind aus der Reihe der hydrophilen Mono- und Polyamine, insbesondere der hydrophilen Oxyamine und Alkanolamine, indessen solche bevorzugt, die zwar lagerstabile Salze zu bilden vermögen, jedoch selbst aus den mit Bildemitteln gebildeten Belagsfilmen, besonders bei der Lufttrocknung und nach der Salzspaltung, zu entweichen vermögen. Zur Salzbildung sind ggf. auch anorganische basische Stoffe verwendbar.

109822/1850

BAD ORIGINAL

1669122

Von entscheidender Bedeutung für die erfindungsgemäßen Trockenstoffe als Metallsalze von sauren Polycarbonsäure-Verbindungen ist die nur teilweise vollzogene Veresterung und/oder Amidierung. Diese Umsetzungen verlaufen an freien Carboxylgruppen oder auf einfachere Weise an Anhydridgruppen. Als Veresterungskomponente dienen Polyole, bevorzugt solche des Polyäthylenglykols vom Molekulargewicht zwischen 100 und 400. Solche Halbester von Hydroxyverbindungen und -derivaten bringen für das Grundmolekül und dessen Metallsalze wegen vermehrter Hydrophililität stärkere Wasserlöslichkeit, womit die Stabilität und Lagerfähigkeit sowie die Bindermittelverträglichkeit zusammenhängen. Polyole dieser Art dürfen kein zu niedriges Molekulargewicht aufweisen, weil sie sonst wegen erhöhter Reaktivität der Hydroxylgruppen die Tendenz zu polymeren Reaktionen entwickeln, also Diester bilden, die wasserunlöslich sind und ein zu großes hydrophobes Grundmolekül schaffen; sie dürfen aber auch keine zu lange Kohlenwasserstoffkette besitzen. So ist erkannt worden, daß von den einfachen Polyolen z.B. Äthylenglykol als Veresterungskomponente ungeeignet ist, weil gebildete polymere Anteile als Diester keine Wasserverträglichkeit bringen, und Hexylenglykol desgleichen wegen bereits zu langer Kohlenwasserstoffkette keine Wasserlöslichkeit vermittelt. Der vorzugsweise Einsatz von Polyäthylenglykolen mittleren Molekulargewichts als alkoholische Veresterungskomponente findet die Begründung einmal in der günstigen Hydrophililität dieser sauren Halbester (bezogen auf das Diol), zum anderen in der Beschränkung des Molekulargewichts dieser veresterten Grundmoleküle wegen einer günstigen Bilanz zur Metallaufnahme, die bei allen Trockenstoffen immer eine Rolle spielt.

Hinsichtlich der weniger b deutsamen Halbesterbildung bzw. Amidbildung mittels Oxyaminen bzw. Alkanolaminen ist erkannt worden, daß solche über Säureanhydride

109822/1850

gebildeten Verfahrensprodukte eine geringere Wasserlöslichkeit als Polyole vermitteln und auch leicht polymere hydrophobe Anteile bilden, welche die Verdünnbarkeit der Sikkative mit Wasser zwar einschränken, bei Wärmetrocknung allerdings neben einer guten Trocknungswirkung vorteilhafte sekundäre Vernetzungs-Reaktionen und gewissen Unterrostungsschutz vermitteln.

Die erfindungsgemäßen Trockenmittel ermöglichen es, die bisher vorhandenen Nachteile bei der Verarbeitung von Wasserlacken auszuschalten. Diese leicht und vollständig wasserlöslichen neuen Trocknungsbeschleuniger wirken vorherrschend bei oxydativ reaktiven Bindemitteln und den daraus erzeugten Wasserlacken in hervorragender Weise trocknungs- und härtungsfördernd. Ihre wässrigen Lösungen oder die mit ihnen versetzten Wasserlacke sind über lange Zeiträume lagerstabil und zeigen keine Ausscheidungen oder sonstigen Nachteile. Die neuen Sikkative für wässrige Systeme wirken in analoger Weise wie die konventionellen Trockner-Metallseifen härtebeschleunigend bei der Wärmetrocknung, vor allem bei Bindemitteln, bei welchen sich dabei Polykondensations- und Polymerisationsvorgänge abspielen.

Trotz der guten Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Trockenstoffe ist ihr Metallanteil in wässriger Lösung nur gering dissoziiert, so daß keine nennenswerte Abspaltung von Metallionen erfolgt, und infolgedessen in Wasserlacken oder Dispersionsfarben keine sekundären Umsetzungen der Metallanteile mit Bindemittelanteilen und damit eine Abschwächung ihres Wirkungsgrades eintritt. Die neuen Stoffe besitzen daher eine ausgezeichnete Lagerstabilität und eine über sehr lange Zeiträume wirkende fast gleichbleibende Beschleunigungs- und Trocknungskraft. Diese den Stoffen eigene Stabilität bedingt eine Verhinderung von Ausfällungen und Zusammenballungen.

109822/1850

Die Verwendung der erfindungsgemäßen, wasserlöslichen Trockenstoffe ist möglich in Bindemittel-Systemen die nur in Wasser löslich sind sowie in solchen Systemen, die auf Gemischen von Wasser mit wasserverträglichen Lösungsmitteln, wie z.B. Glykoläthern und niederen Alkoholen oder dgl. basieren. Durch diese Eigenschaften ist also die Gewähr gegeben, daß die Kontaktbildung zwischen Trocknungsbeschleuniger und Bindemittelsubstanz sowohl in der flüssigen als auch in der halbtrockenen und trockenen Phase in hervorragendem Maße vorhanden ist, was seinen Hauptgrund darin hat, daß eine enge Verwandtschaft der chemischen Struktur dieser Trockenstoffe mit der Wesensart der Bindemittel besteht.

Ein anderer besonderer Vorzug der neuen Trockenstoffe ist ihre aktive Wirkung bei wassergelösten Einbrennlackfarben als Trocknungs- und Härtbeschleuniger. Zusätze zu diesen Lacken ermöglichen bei gleichbleibender Einbrenntemperatur wesentliche Verkürzung der Trockenzeiten oder sie ermöglichen das Erreichen besserer Härte bei niedrigeren Temperaturen. Sie ermöglichen aber auch wegen ihrer guten Verträglichkeit mit den geeigneten Bindemitteln in vorteilhafter Weise die Erzeugung dickerer als der üblichen Belagsschichten auf Metallen oder sie fördern die oxydative Tiefentrocknung beispielsweise bei IMprägnierungen saugfähiger Unterlagen. Diese neuen Trockenstoffe zeigen auch besonders günstige Eigenschaften bei der Anwendung in Wasserlackfarben, die mittels Elektrophorese verarbeitet werden. Dabei ist die Dissoziationsstabilität des Metallanteils von Vorteil, so daß das Metall nicht kathodisch sondern im Kolloidverband fast vollständig anodisch abgeschieden wird.

Für die wasserlöslichen Trockenstoffe gemäß der Erfindung sind neben der echten Wasserlöslichkeit und vielseitigen

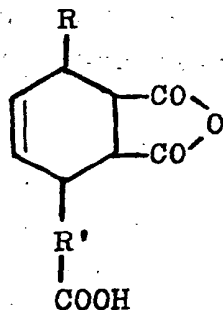
1669122

Verträglichkeit mit den üblichen wasserlöslichen Bindemitteln als weitere positive lacktechnische Argumente herauszustellen; die beliebige Mischbarkeit der Metallsalze untereinander; die Verträglichkeit mit entsprechenden Bindemitteln, die in Wasserlösung oder Dispersionen oder Suspensionen vorliegen; keine Tendenzen zur Aufrahmung, zur Veränderung von pH-Werten, zu Verfärbungen, zu Filmoberflächenstörungen und Metallkorrosion.

Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sich jedoch einzuschränken.

Präparat 1:

415 g "Admerginat A" (Handelsprodukt der Firma Harburger Fettchemie Bruckman & Mergell GmbH, Hamburg-Harburg) werden zusammen mit 200 g Polyäthylenglykol 200 in einer Apparatur, bestehend aus 1-Liter-Schliffkolben mit 5-Halsdeckel, Liebigkühler, Inertgasleitung, Thermometer und Rührwerk, unter Rühren und kräftiger Inertgaseinleitung auf 150°C erhitzt und bei dieser Temperatur bis zu einer SZ von 155 gehalten, wobei etwas Wasser überdestilliert. "Admerginat A" besteht zu ca. 95 % aus Tricarbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel



in der R eine Pentyl- oder Hexylgruppe und R' eine Heptylen- oder Octylengruppe bedeutet, und weist einen Schmelzpunkt von ca. 30°C, eine Viskosität (in ps,

109822/1850

Rotationsviskosimeter) von ca. 30 und ein Molekulargewicht von ca. 380 auf. Das Produkt kann durch Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an isomerisierte Fettsäuren (Isomerginsäuren) erhalten werden.

Das Reaktionsgemisch wird gekühlt, wobei die SZ weiter auf ca. 150 fällt. Als Vorprodukt ist der saure Monoester durch Addition von Polyäthylenglykol an die Anhydridgruppe des Adduktes entstanden. Es ist klar und von weichharzartiger Konsistenz. Seine Farbzahl beträgt ca. 11 nach Gardner. Dieser Monopolyäthylenglykolester ist stärker hydrophil als das freie Säureanhydrid.

Dieses Vorprodukt wird in einer Lösung von 2500 g enthärtetem Wasser und 40,5 g Ätznatron unter Rühren in einem emaillierten Gefäß bis zur klaren Lösung aufgelöst (Lösung I).

In einem zweiten emaillierten Behälter stellt man je nach gewünschter Metallart des Trockenstoffes unter Rühren folgende Lösungen her: 1850 g enthärtetes Wasser und 99 g Cobaltacetat (24,5 % Co); bzw. 1850 g Wasser und 6 g konz. Essigsäure und 110 g Zinkacetat (18,8 % Zn); bzw. 1850 g Wasser und 9 g konz. Essigsäure und 86 g Manganacetat (26,1 % Mn); bzw. 1850 g Wasser und 10,5 g konz. Essigsäure und 141 g Bleiacetat (53 % Pb); bzw. 1850 g Wasser und 9 g konz. Essigsäure und 114 g Bariumacetat (51,4 % Ba) (Lösungen II).

Die jeweilige Lösung II wird filtriert, in einen Tropftrichter überführt und in 1 - 1,5 Std. zur Lösung I unter Rühren zugetropft. Nach Zugabe von Lösung II lässt man noch 600 g enthärtetes Wasser hinzulaufen, rührt noch 1/2 Std. weiter und lässt absitzen. Die jeweilige Metallseife scheidet sich am Boden des Gefäßes ab; die überstehende Mutterlauge wird abdekantiert. Durch Kneten und weiteres Abdekantieren wird die Metallseife ausgewaschen.

109822/1850

Die ausgewaschene hydrophobe Metallseife wird beim Cobalttrockner in einem Gemisch von 37 g Monoäthanolamin und 25 g Dimethyläthanolamin, bei den anderen Trockenstoffen in einem Gemisch von 56 g Monoäthanolamin und 12 g Dimethyläthanolamin, unter Rühren aufgelöst. Es handelt sich hierbei um die Aminmetallsalze des Monopolyäthylenglykolesters des Tricarbonsäureanhydrids.

Die hier beschriebenen Sikkative stellen klare sirupöse wässerig-alkalische Lösungen dar. Sie sind je nach Typ begrenzt bis völlig ohne Rückstand wasserverdünnbar, und die Lösungen bleiben trotz der schwach alkalischen Einstellung bis über ein halbes Jahr bei Raumtemperatur lagerstabil. Auftretende Trübungen der mit Wasser verdünnten Lösungen vermindern nicht die Trockenwirkung in den Bindemitteln. Die Metallgehalte betragen beim Blei-Sikkativ: ca. 8 %; beim Barium-Sikkativ: ca. 4 %; beim Zink-Sikkativ: ca. 2 %; beim Cobalt-Sikkativ: ca. 2 %; beim Mangan-Sikkativ: ca. 2 %. Ihre pH-Werte sollen bei 8 - 9 liegen. Etwaige Erhöhungen der Metallgehalte sind durch Variationen des Grundmoleküls hinsichtlich Molekulargewicht oder durch höhere Konzentrationen der Lösungen möglich. Diese Lösungen sind froststabil und wieder auftaubar.

Diese Trockenstoffe sind hervorragende Trocknungsbeschleuniger für Wasserlacke und Wasserlackfarben mit oxydativ trocknenden reaktiven Bindemitteln sowohl lufttrocknender wie wärmetrocknender Arten.

Präparat 2:

Gemäß der Verfahrensweise, wie in Präparat 1 beschrieben, werden 415 g "Admerginat A" mit 31 g Monoäthanolamin und 100 g Polyäthylenglykol 200 vorsichtig auf 120°C erwärmt

und 1 Std. bei 110 - 120°C gehalten. Anschließend wird die Temperatur auf 150 - 160°C erhöht und dann nochmals 1 Std. dabei gehalten. Die SZ des so gebildeten Reaktionsproduktes liegt bei 141. 100 g des entstandenen Halbesteramid-Gemisches werden mit 7,5 g Ätznatron und 400 g Wasser zum Alkalisalz aufgeschlossen. In die alkalische Lösung lässt man dann während 2 - 3 Std. eine Lösung von 300 g Wasser und 18 g Cobaltacetat hinzufließen. Die alsdann ausgefällte Cobaltseife lässt man absitzen, wäscht sie mit Wasser aus und zentrifugiert diese ab. Schließlich löst man sie mit 12 g Monoäthanolamin auf. Die aufgelöste Metallseife ist klar und mit Wasser verdünnbar. Die Verwendung dieses gemischt veresterten Tricarbonsäure-Cobaltsalzes geschieht als Trocknungsbeschleuniger für ofentrocknende Wasserlackfarben aus oxydativ trocknenden Bindemitteln. Hinsichtlich der Lagerstabilität ist dieses Reaktionsprodukt nicht von der hervorragenden Güte wie die in Präparat 1 beschriebenen Verfahrensprodukte.

Präparat 3:

Gemäß der in Präparat 1 beschriebenen Verfahrensweise werden 27 g Dodecetyl-Bernsteinsäureanhydrid und ⁴¹⁵414 g Admerginat A mit 220 g Polyäthylenglykol 200 während 2 Std. bei 150 - 160°C umgesetzt. Die SZ des Reaktionsproduktes beträgt 146.

100 g dieses gemischten Halbesters werden mit einer Lösung von 6,7 g Ätznatron in 400 g Wasser aufgelöst. Aus dieser Lösung fällt man durch Eintropfen einer Lösung von 300 g Wasser, 19 g Bariumnitrat p.A., 1 g konz. Essigsäure die Bariumseife dieses gemischten Halbesters aus. Diese Metallseife wird in üblicher Weise mit Wasser gewaschen, abgepresst und schließlich in 11 g Monoäthanolamin auf gelöst.

109822/1850

M tallgehalt: ca. 4 % Barium; Festkörpergehalt (3 Std./ 130°C): 56,1 %; pH-Wert: 1 : 4 verdünnt mit Wasser = 9; Ausbeute: 165 g. Hauptverwendung dieses Trocknungsbeschleunigers ist für Wasserlackfarben für ofentrocknende oxydativ vernetzbare Bindemittel. Auch für lufttrocknende Wasserlackfarben ist gute Eignung gegeben, wenn die Auflösung der Metallseife des kombinierten Grundmoleküls in einem hydrophilen, leichter verdunstbaren Amin erfolgt.

Präparat 4:

Gemäß der in Präparat 1 beschriebenen Verfahrensweise werden 415 g Admerginat A mit 150 g Triäthylenglykol während 2 1/2 Std. bei 160°C bis zu einer SZ von 160 erhitzt. Es bildet sich durch Addition an das Tricarbonsäureanhydrid der Monoester von Triäthylenglykol.

100 g dieses Monoesters werden in einer Lösung von 6,6 g Ätznatron und 200 g Wasser aufgelöst. Danach läßt man während 2 - 3 Std. eine Lösung, bestehend aus 300 g Wasser, 23 g Bleiacetat (53,6 % Blei), 1,7 g konz. Essigsäure unter Rühren hinzulaufen. Die ausgeschiedene Bleiseife läßt man absitzen und behandelt sie mit Wasser und sonst in üblicher Weise. Schließlich wird die Metallseife in einer Mischung von 8 g Monoäthanolamin und 3 g Morpholin aufgelöst. Die Ausbeute dieser gesamten Umsetzung bringt 85 % der Theorie.

pH-Wert: ca. 8; Pb-Gehalt des Trocknungsbeschleunigers: ca. 8,5 %. Die Lagerbeständigkeit und Verdünnbarkeit dieses Trockenstoffes entspricht den Produkten gemäß Präparat 1 weitgehend. Die Anwendung des Trocknungsbeschleunigers ist in gleichem Maße wie bei den Produkten gemäß Präparat 1 gegeben.

109822/1850

Präparat 5:

Gemäß der in Präparat 1 beschriebenen Verfahrensweise werden innerhalb von 2 Std. bei 160°C 19 g Zitronensäure und 415 g Admerginat A mit 220 g Polyäthylenglykol 200 zum gemischten Halbester umgesetzt. Die Endsäurezahl dieses Gemisches beträgt 150.

100 g des obigen Präparates werden in einer Lösung von 400 g Wasser und 6,7 g Ätznatron als Alkaliverbindung aufgelöst. Zu dieser Lösung läßt man innerhalb 2 - 3 Stunden eine Lösung, bestehend aus 300 g Wasser, 16 g Zinkacetat (28,8 % Zn) sowie 1 g konz. Essigsäure, unter Rühren zufließen. Es bildet sich die Zinkseife der gemischt sauren Halbester, die ausfällt und auf übliche Weise gereinigt und konzentriert wird, um schließlich in 11 g Monoäthanolamin aufgelöst zu werden. Die gesamte Ausbeute beträgt 149 g; der Zn-Gehalt 2,2 %; pH-Wert, 1 : 4 verdünnt in Wasser, beträgt 9. Die wässrige Lösung ist im Gegensatz zu den Produkten des Präparats 1 leicht trüb, was aber seine Verwendung als Hilfstrocknungsbeschleuniger in Kombinationen mit echten Trocknern gemäß dem vorliegenden Verfahren nicht beeinträchtigt.

Präparat 6:

Gemäß der in Präparat 1 beschriebenen Verfahrensweise werden innerhalb von 2 Std. bei 160°C 19 g Trimellithsäureanhydrid und 415 g Admerginat A mit 220 g Polyäthylenglykol 200 zum gemischten Halbester umgesetzt. Die Endsäurezahl dieses Gemisches beträgt 146. 0,5 ml Wasser sind überdestilliert.

100 g des obigen Präparates werden in einer Lösung von 400 g Wasser und 6,7 g Ätznatron als Alkaliverbindung

109822/1850

aufgelöst. Zu dieser Lösung läßt man innerhalb 2 - 3 Std. eine andere Lösung, bestehend aus 15 g Manganacetat, 1,5 g konz. Essigsäure und 300 g Wasser, unter Rühren hinzufließen. Es bildet sich die Manganseife der gemischten Halbestearate, die ausfällt und wie in Präparat 1 nachbehandelt wird. Sie wird anschließend in 11 g Monoäthanolamin aufgelöst.

Die Ausbeute an fertigem wasserlöslichen Sikkativ beträgt 172 g; Mn-Gehalt: 1,59 %, Festkörpergehalt: 53,5 %; pH-Wert ca. 9. Dieser wasserlösliche Trockenstoff kann sowohl in luft- als auch ofentrocknenden wasser verdünnten Lacken mit Erfolg eingesetzt werden. Die Verwendung dieses Produktes bei wasserlöslichen oxydativ trocknenden Bindemitteln für feuchte Kernsande ist für die Durchtrocknung vorteilhaft.

Präparat 7:

In einem emaillierten 4 - 5 ltr.-Gefäß werden 415 g Admerginat A in einer Lösung von 1600 g Wasser und 40 g Ätznatron unter Rühren aufgelöst.

Zu dieser Lösung läßt man in 2 Std. eine zweite Lösung, bestehend aus 88,5 g Kobaltacetat und 1200 g Wasser unter Rühren hinzulaufen. Es bildet sich die Monokobaltseife des Tricarbonsäureanhydrids, die ausfällt. Die Seife wird, wie in Präparat 1 beschrieben, behandelt und anschließend in 149 g Triäthanolamin aufgelöst.

Das hieraus resultierende wasserlösliche Kobaltsikkativ hat folgende Werte: Festkörpergehalt: 65,4 %, Metallgehalt: 2,8 % Co, pH-Wert 8,5.

Es ist nur beschränkt wasser verdünnbar und lagerstabil. Da es nur mit dem schwerflüchtigen Triäthanolamin ein wasserlösliches Ammoniumsalz zu bilden vermag, kann es nur

109822/1850

1669122

in Einbrennlacken eingesetzt werden, jedoch zeigt es auch hierbei geringere Trocknungsbeschleunigung als z.B. der gem. ~~Verfahrensbeispiel~~ 1 hergestellte Kobalttrockner.

Beispiel 1:

Wasserlöslicher Einbrennlack/grau

Lackrezeptur und Sikkativierung:

23,0	Gew.T	Heso Epoxyharzester WL 40/90 % (Handelsprodukt der Fa. Hendricks & Sommer, St. Tönis-Krefeld)
10,6	"	Bayertitan RKB 2 (Handelsprodukt der Fa. Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen)
1,5	"	Microschwarz B 117 (Handelsprodukt der Fa. Langner & Co., Bremen)
1,5	"	Microtalkum AT 1 (Handelsprodukt der Fa. Erbslöh, Düsseldorf)
54,0	"	dest. Wasser
7,5	"	Butylglykol
1,9	"	Triäthylamin
100,0	Gew.T.	
		Festkörper: ca. 34 %
		pH-Wert: 9,0

Zusätze: (Trocknerzusätze: % Metall bezogen auf
Bindemittel/fest)

a) Ohne Trockenstoff

b) mit Trockenstoffen

Co	:	0,03 %	(Co-Verbindung gemäß Präparat 1)
Pb	:	0,10 %	(Pb- " " " 4)
Mn	:	0,01 %	(Mn- " " " 1)

c) mit Trockenstoffen

Co	:	0,04 %	(Co-Verbindung gemäß Präparat 1)
Pb	:	0,10 %	(Pb- " " " 1)
Zn	:	0,10 %	(Zn- " " " 5)

/Präparat

109822/1850

d) mit konventioneller Trocknerkombination mit Emulgator in Butylglykol gelöst.

Co)
Mn { : 0,20 %
Ba)

Versuchsanordnung:

Untergrund: Glas
Vorbehandlung: Entfettung mit Aceton
Auftrag: Hantel, 90 μ
Ablüftezeit: 20 min.
Einbrennzeit: 30 min.
Einbrenntemperaturen: 90°C, 120°C, 150°C
Trockenschicht: ca. 15 μ

In nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Vergleichsversuche zusammengefasst:

Tabelle 1:

Prüfung der Durchhärtung nach Buchholz (DIN 53153) und nach König (DIN 53157)

A) Buchholz DIN 53153

Proben		Einbrenntemperatur		
		90°C	120°C	150°C
ohne Trockenstoff	a)	klebt	62	78
mit Trockenstoffen	b)	78	102	114
mit konv. Trockenkombination	d)	70	92	110

109822/1850

1669122

B) König DIN 53157

Proben		Einbrenntemperatur		
		90°C	120°C	150°C
ohne Trockenstoff	a)	klebt	30"	72"
mit Trockenstoffen	b)	98"	172"	200"
mit konv. Trockner- kombination	d)	88"	135"	165"

Tabelle 2:

Prüfung der Lagerstabilität

Um die Lagerstabilität der Lacke mit den Trockenstoffen besser verfolgen zu können, wurde im pigmentfreien Lack geprüft. Die Prüfung erfolgte bei einer Lagerungstemperatur von 40°C.

Lagerzeit (bei 40°C)

Proben		Lagerzeit (bei 40°C)			
		nach 5 Tagen	nach 10 Tagen	nach 20 Tagen	nach 40 Tagen
ohne Trockenstoff	a)	0	0	1	2
mit Trockenstoffen	b)	0	0	1	2
mit Trockenstoffen	c)	0	1	2	3
mit konv. Trockner- kombination	d)	3	4	-	-

Bewertung:

- 0 = einwandfrei, ohne Beanstandung
- 1 = geringe Opaleszenz
- 2 = geringe Trübung, verwendungsfähig
ohne Nachteile
- 3 = starke Trübung, verwendungsfähig mit
Einschränkung
- 4 = Ausfällung, unbrauchbar.

Diese Prüfungen zeigen eindeutig die Vorteile der wasserlöslichen Trockenstoffe gegenüber den konventionellen Trocknern hinsichtlich Durchhärtung, Lagerfähigkeit und Verwendungsdauer.

109822/1850

1669122

Beispiel 2:Wasserlöslicher lufttrocknender Lack/rotbraunRezeptur u. Sikkativierung

29,0 Gew.T.	Scadosol A 46 / 75 % (Handelsprodukt der Fa. Scado-Archer-Daniels, Rühle/Meppen)
43,0 "	dest. Wasser
6,6 "	Butylglykol
13,0 "	Eisenoxid rot 130 F (Handelsprodukt der Fa. Farbenfabriken Bayer AG, Leverk.)
5,2 "	Plastorit Naintsch "000" (Handelsprodukt der Fa. G. Grolman, Düsseldorf)
1,3 "	Mikrotalkum AT 1 (Handelsprodukt der Fa. Erbslöh, Düsseldorf)
1,9 "	Triäthylamin

100,0 Gew.T.

Festkörper: ca. 40%

pH-Wert: 7,5

Zusätze: (Trocknerzusätze: % Metall bezogen auf Bindemittel/fest)

a) Ohne Trockenstoff

b) mit Trockenstoff

Co : 0,10 % (Co-Verbindung gemäß Präparat 1)

Mn : 0,10 % (Mn- " " " 1)

c) mit konventioneller Trockenstoffkombination mit Emulgator in Butylglykol gelöst.

Co : 0,10 %

Mn : 0,10 %

Versuchsanordnung

Untergrund:	Stahlblech, 0,6 mm Dicke
Vorbehandlung:	Entfettung mit Trichloräthylen
Lackauftrag:	Pinself
Trockenschicht:	ca. 25 μ
Lagerungsbedingungen:	Raumtemperatur 20°C relative Luftfeuchte 80 %

Nachfolgende Tabellen geben die Ergebnisse der Vergleichsversuch wieder:

109822/1850

Tabelle 3

Trocknung u. Oberflächenhärte

Die Trocknungsprüfung erfolgte nach DIN 53150 (53/50)

Die Oberflächenhärte wurde nach König DIN 53157 bestimmt.

Proben		Trocken- grad 2	Trocken- grad 3	n,20 Std. König	n.40 Std. König
ohne Trockenstoff	a)	klebt	klebt	klebt	klebt
mit Trockenstoff	b)	6 Std.	12 Std.	15"	25"
mit konv.Trocken- stoffkombination	c)	5 Std.	12 Std.	15"	25"

Tabelle 4

Lagerstabilität

Die Prüfung und Bewertung der Lagerstabilität wurde analog Beispiel 1 durchgeführt.

		Lagerzeit (bei 40°C)			
Proben		5 Tage	10 Tage	20 Tage	40 Tage
ohne Trockenstoff	a)	0	0	0	0
mit Trockenstoff	b)	0	0	0	0
mit konv.Trockner- kombination	c)	2	3	4	-

Diese Prüfung zeigt wiederum eindeutig die gute Trockenwirkung neben wesentl. verlängerter Verwendungsdauer durch den Einsatz der wasserlöslichen Sikkative.

Beispiel 3:

Wasserlöslicher Einbrennlack/farblos

1669122

Rezeptur und Sikkativierung

40,5 Gew.T. H soEpoxyharzester WL 65/80 %
(Handelsprodukt der Fa. Hendriks & Sommer,
St. Tönis-Krefeld)

48,5 " dest. Wasser

6,5 " Butylglykol

4,5 " Triäthylamin

100,0 Gew.T.

Festkörper: ca. 37 %

pH-Wert: 8,5

Zusätze: (Trocknerzusätze: % Metall bezogen auf
Bindemittel/fest)

a) Ohne Trockenstoff

b) mit Trockenstoffen

Co : 0,03 % (Co-Verbindung gemäß Präparat 1)

Pb : 0,10 % (Pb- " " " 4)

Mn : 0,01 % (Mn- " " " 6)

Versuchsanordnung

Untergrund: Glas

Vorbehandlung: Entfettung mit Aceton

Auftrag: Hantel, 90 µ

Ablüfzeit: 20 min.

Einbrenntemperaturen: 110°C, 130°C, 150°C, 170°C

Trockenschicht: 15 µ

Die Ergebnisse der Prüfungen auf Durchhärtung und Lagerstabilität von vorgenanntem Lack mit und ohne Zusatz an erfindungsgemäßen Trockenstoffen sind in nachfolg. Tabellen 5 und 6 enthalten.

Tabelle 5

Durchhärtung

(Prüfung und Bewertung gemäß Beispiel 1)

A) Buchholz, DIN 53153

		Einbrenntemperatur			
Proben		110°C	130°C	150°C	170°C
Ohne Trock nstoff	a)	klebt	kl bt	kl bt	74
mit Trockenstoff	b)	50	78	98	110

109822/1850

1669122

B) König, DIN 53157

		Einbrenntemperatur			
Proben		110°C	130°C	150°C	170°C
Ohne Trockenstoff	a)	klebt	klebt	klebt	40"
mit Trockenstoff	b)	25"	80"	112"	140"

Tabelle 6:

Lagerstabilität

(Prüfung und Bewertung analog Beispiel 1)

Lagerzeit (bei 40°C)

		10 Tage	20 Tage	40 Tage	80 Tage
ohne Trockenstoffe	a)	0	0	0	1
mit Trockenstoffen	b)	0	0	0	1

Diese Prüfung beweist die starke Förderung der Durchhärtung und mech. Festigkeit des Lackfilmes sowie die lange Lagerstabilität, sogar bei höherer Lagertemperatur, welche die wasserlöslichen Trockenstoffe in diesem wasserlöslichen Bindemittel bewirken.

Beispiel 4:

Wasserlöslicher Einbrennlack/farblos

Rezeptur und Sikkativierung

60,0 Gew.T. Wreseau E 115/45 % (Handelsprodukt der
Fa. Resinous Chemicals Limited Durham/Eng.)

32,0 " dest. Wasser

8,0 " Äthylglykol

100,0 Gew.T.

Festkörper: 27 %
pH-Wert: 8,0

109822/1850

Zusätze: (Trocknerzusätze: % Metall bezogen auf Bindemitt 1/fest)

- a) Ohne Trock nstoff
- b) mit Trockenstoff
 - Co : 0,05 % (Co-Verbindung gemäß Präparat 1)
 - Mn : 0,10 % (Mn- " " " 6)
- c) mit Trockenstoffen
 - Co : 0,07 % (Co-Verbindung gemäß Präparat 1)
 - Ba : 0,12 % (Ba- " " " 3)

Versuchsanordnung:

Untergrund:	Glasplatten
Vorbehandlung:	Entfettung mit Aceton
Lackauftrag:	Hantel 120 μ
Einbrennzeit:	30 min.
Ablüftung:	20 min.
Einbrenntemperaturen:	100°C, 120°C, 150°C
Trockenschichten:	ca. 15 μ

Die Versuchsergebnisse der Prüfung auf Durchhärtung und Lagerstabilität sind in nachfolgenden Tabellen 7 und 8 enthalten:

Tabelle 7:

Durchhärtung

(Prüfungen und Bewertung gemäß Beispiel 1)

A) Buchholz, DIN 53153

Proben		Einbrenntemperatur		
		100°C	120°C	150°C
Ohne Trockenstoff	a)	klebt	klebt	klebt
mit Trockenstoffen	b)	75	81	86
mit Trockenstoffen	c)	65	76	84

1669122

B) König, DIN 53157

		Einbrenntemperatur		
Proben		100°C	120°C	150°C
Ohne Trockenstoffe	a)	klebt	klebt	klebt
mit Trockenstoffen	b)	75"	110"	150"
mit Trockenstoffen	c)	60"	80"	100"

Tabelle 8:

Lagerstabilität

(Prüfung und Bewertung analog Beispiel 1)

		Lagerzeit (40°C)			
Proben		5 Tage	10 Tage	20 Tage	40 Tage
Ohne Trockenstoff	a)	0	0	0	1
mit Trockenstoffen	b)	0	0	0	1
mit Trockenstoffen	c)	0	0	1	1

Diese Prüfung zeigt ebenfalls die starke Beschleunigung der Härtung, die durch die wasserlöslichen Trockenstoff-Kombinationen erreicht werden: Die hohe Lagerstabilität der Systeme wird durch die Tabelle veranschaulicht.

109822/1850

7.

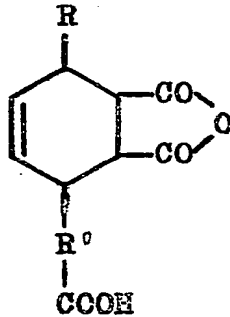
Patentansprüche:

1. Wasserlösliche Trockenstoffe für rein wässrige oder mit Lösungsmitteln vermischte Wasserlacke, Dispersionen u. dgl. auf Basis von wasserlöslichen, luft- und wärmetrocknenden bzw. härtbaren, filmbildenden Bindemitteln, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass sie aus mindestens einem Metallsalz der üblichen Trocknermetalle zumindest einer Polycarbonsäure oder eines sauren, hydrophilen Esters derselben, ggf. im Gemisch mit mindestens einem derartigen Metallsalz eines hydrophilen, partiellen Amids derselben, bestehen, wobei mindestens eine Carboxylgruppe dieser Stoffe an das Trocknermetall salzartig gebunden ist, während zumindest eine der restlichen Carboxylgruppen als solche oder als Salz von hydrophilen Aminen vorliegt.
2. Wasserlösliche Trockenstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknermetall Barium, Zink, Cobalt, Mangan, Blei oder Zirkon ist, der partielle Ester und das ggf. vorhandene partielle Amid zumindest noch eine freie Hydroxylgruppe aufweist, und das hydrophile Amin ein Hydroxyamin ist.
3. Wasserlösliche Trockenstoffe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophile Amin vorzugsweise Monoäthanolamin und dessen Derivate, und der saure Polycarbonsäureester vorzugsweise ein Monoester, und zwar das Umsetzungsprodukt eines Polyäthylenglykols des Molekulargewichts von etwa 100 bis etwa 400 mit dem Anhydrid einer

109822/1850

1669122

Tricarbonsäure der allgemeinen Formel



ist, in der R eine Pentyl- oder Hexyl-, und R' eine Heptylen- oder Octylengruppe bedeutet.

Für: Dr. E. Dreher

Rechtsanwalt

109822/1850